



(11) **EP 3 143 063 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.07.2024 Patentblatt 2024/28

(21) Anmeldenummer: **15723485.7**

(22) Anmeldetag: **13.05.2015**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C08G 18/48 ^(2006.01) **C08G 18/76** ^(2006.01)
C08K 5/00 ^(2006.01) **C08G 18/32** ^(2006.01)
C08K 5/521 ^(2006.01) **C08L 75/06** ^(2006.01)
C08K 5/3492 ^(2006.01) **C08L 75/08** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C08G 18/3206; C08G 18/4854; C08G 18/7664;
C08K 5/0066; C08L 75/08 (Forts.)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/060598

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/121505 (20.08.2015 Gazette 2015/33)

(54) **ZUBEREITUNGEN MIT THERMOPLASTISCHEM POLYURETHAN UND GERINGER BASENZAHL**
PREPARATIONS HAVING THERMOPLASTIC POLYURETHANE AND A LOW BASE NUMBER
PRÉPARATION CONTENANT UN POLYURÉTHANNE THERMOPLASTIQUE ET À FAIBLE INDICE DE BASE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **13.05.2014 EP 14168133**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.2017 Patentblatt 2017/12

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder: **HENZE, Oliver Steffen**
49448 Lemförde (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
GBI-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 617 079 WO-A1-03/099896
WO-A1-2008/151894 WO-A1-2009/103765

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 143 063 B1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

C08K 5/0066, C08L 75/08

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft eine Zubereitung enthaltend ein thermoplastisches Polyurethan bei dem zumindest ein Einsatzstoff, bevorzugt ein Flammschutzmittel, eine Phenoxygruppe und/oder ein Derivat der Phenoxy-Gruppe enthält.

Stand der Technik

- 10 **[0002]** Thermoplastische Polyurethane mit Einsatzstoffen, bevorzugt Flammschutzmittel, die eine Phenoxygruppe und/oder entsprechende Derivate enthalten, sind bekannt. So beschreibt z.B. EP 0 617 079 B1 selbstverlöschende thermoplastische Polyurethane sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Gegenstand der WO 03/099 896 sind thermoplastische Polyurethane mit geringer Rauchgasentwicklung. WO 2009/103765 A1 beschreibt thermoplastische Polyurethane, die ein Phenylphosphat als Flammschutzmittel enthalten und die sich durch vorteilhafte mechanische Eigenschaften wie eine hohe Reißdehnung und Zugfestigkeit, sowie durch ein verbessertes Brandverhalten auszeichnen.
- 15 **[0003]** Eine Vielzahl der in den thermoplastischen Polyurethanen (TPU) eingesetzten Einsatzstoffe, insbesondere Flammschutzmittel, insbesondere solche die eine Phenoxygruppe und/oder entsprechende Derivate enthalten, entwickeln sehr hohe Phenolgehalte bzw. Derivate von Phenol. Das Phenol und seine Derivate, insbesondere das Phenol in dem thermoplastischen Polyurethan führen zu unangenehmer Geruchsbelastung, sind sehr toxisch und verstärken die Hydrolyse insbesondere von Polyestern, die in dem TPU, bevorzugt dem flammgeschützten TPU vorhanden sind oder die mit dem flammgeschützten TPU in direkten Kontakt kommen.
- 20

Aufgabe-Lösungs-Ansatz

- 25 **[0004]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin Zubereitungen enthaltend thermoplastisches Polyurethan (TPU) mit guter Flammschutzeigenschaft, guter mechanischer Eigenschaft, insbesondere geringem Abrieb, hoher Zugfestigkeit, hoher Reißdehnung, hoher Weiterreißfestigkeit, ausreichender Kälteflexibilität, und dabei einer guten Mikrobenbeständigkeit, geringer Geruchsbelastung, geringer Toxizität und guter Hydrolysebeständigkeit, bereitzustellen, wobei die Hydrolysebeständigkeit insbesondere mit Polyestern gegeben sein soll, die im TPU vorhanden sind oder mit dem TPU in Kontakt kommen.
- 30 **[0005]** Weiterhin war Aufgabe der Erfindung geeignete Verfahren bereitzustellen, um diese Zubereitungen enthaltend das TPU herzustellen und solche TPU zu identifizieren, die in der Zubereitung diese vorteilhaften Eigenschaften zeigen und auch in Verbindung mit Polyestern nicht zu ungewünschter Hydrolyse führen sowie entsprechende Anwendungsgebiete zu identifizieren.
- 35

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

- [0006]** Überraschend wurde festgestellt, dass Zubereitungen, die Einsatzstoffe enthalten, die zumindest eine Phenoxygruppe oder zumindest ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt zumindest eine Phenoxygruppe, bevorzugt ein Flammschutzmittel mit Phenoxygruppen enthalten und/oder thermoplastisches Polyurethan enthält, das mit Einsatzstoffen hergestellt wurde, die zumindest eine Phenoxygruppe oder zumindest ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt zumindest eine Phenoxygruppe, bevorzugt ein Flammschutzmittel mit Phenoxygruppen enthalten, vorteilhaft diese Aufgabe erfüllen, wenn die Basenzahl, die Säurezahl, bzw. die Basenzahl und die Säurezahl der Zubereitung oder des thermoplastischen Polyurethans und der Einsatzstoffe einen bestimmten, nachfolgend definierten Wert nicht übersteigt.
- 40 **[0007]** Unter Phenoxygruppe wird das Phenoxyradikal verstanden. Derivate der Phenoxygruppe sind solche Derivate des Phenoxyradikals, bei denen der Aromat des Phenoxyradikals mit weiteren Aryl oder Alkylresten substituiert ist, wobei jeder Substituent am Aromat bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthält, bevorzugt 1 bis 7 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 1 Kohlenstoffatom und die Anzahl der Substituenten 1, 2 oder 3 ist.
- 45 **[0008]** Bevorzugte Derivate der Phenoxygruppe sind die Isopropylphenyl-, Kresyl- oder Xylenol- gruppe bzw. die entsprechenden Radikale.
- 50 **[0009]** Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine Zubereitung 1 enthaltend

A) thermoplastisches Polyurethan das zumindest aus folgenden Einsatzstoffen hergestellt ist:

- 55 (a) Isocyanat, (b) mit Isocyanat reaktive Substanz, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 g/mol und 100×10^3 g/mol, die bevorzugt ein Polyol ist, sowie in weiter bevorzugten Ausführungsformen (c) Kettenverlängerer, und/oder (d) Katalysator und

B) als weiteren Einsatzstoff oder als weitere Einsatzstoffe (e) Zusatzstoffe und/oder Hilfsstoffe, d.h. mindestens ein Zusatz- und/oder Hilfsstoff,

der entweder dem thermoplastischen Polyurethan bei der Herstellung zugegeben wird und somit in dem thermoplastischen Polyurethan enthalten ist

und/oder zusätzlich zu dem thermoplastischen Polyurethan in der Zubereitung enthalten ist, wobei zumindest ein Einsatzstoff eine Phenoxygruppe und/oder ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt eine Phenoxygruppe, enthält und die Phenoxygruppe über eine Esterbindung gebunden in einem Einsatzstoff vorliegt, die Teil eines organischen Phosphats und/oder eines Phosphonats ist, und als weiterer Hilfs- und/oder Zusatzstoff (e) Melamincyanurat enthalten ist,

und die Basenzahl der Zubereitung oder, in einer anderen Ausführungsform, die Basenzahl der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller Einsatzstoffe kleiner als 2 ist, bevorzugt kleiner als 1, weiter bevorzugt kleiner als 0,5, weiter bevorzugt, kleiner als 0,3, noch weiter bevorzugt kleiner als 0,2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,15 ist, wobei der Phenolgehalt der Zubereitung oder die Summe der Phenolgehalte des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller weiteren Einsatzstoffe kleiner 100 Gewichts-ppm ist.

[0010] Die Basenzahl der Zubereitung des thermoplastischen Polyurethans und der weiteren in der Zubereitung enthaltenen Einsatzstoffe wird gemäß Beispiel 2 und 4 bestimmt.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitung und ihrer bevorzugten Ausführungsformen, wobei die Einsatzstoffe bei Temperaturen zwischen 160 °C und 250 °C zu der Zubereitung verarbeitet werden. Weitere Erfindungsgegenstände sind ein Extrusions-, Pulversinter und/oder Spritzguss-Teil, das aus der erfindungsgemäßen Zubereitung hergestellt ist und die Verwendung dieses Teiles für Anwendungen bei denen das Teil Polyester enthält und/oder in direktem Kontakt mit einem Polyester steht.

[0012] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Zubereitung und der entsprechenden Herstellungsverfahren liegen darin, dass die Zubereitung, verglichen mit herkömmlichen Materialien, verringerte Phenolgehalte und/oder verringerte Gehalte an Phenolderivaten aufweist, womit eine geringere Geruchsbelastung verbunden ist, die insbesondere in Innenräumen, ganz besonders bei Fahrzeugen eine Rolle spielt. Weiterhin geht mit dem geringeren Phenolgehalt und/oder verringertem Gehalt an Phenolderivaten, bevorzugt einem verringerten Phenolgehalt auch eine verringerte Toxizität einher. Zudem haben die erfindungsgemäßen Zubereitungen, enthaltend thermoplastisches Polyurethan eine bessere Hydrolysebeständigkeit, was ihnen insbesondere auch in Zubereitungen, die Polyester enthalten und/oder Zubereitungen die in Kontakt mit Polyestern stehen einen nicht unerheblichen Vorteil verschafft. Diese Vorteile sind in den bevorzugten Ausführungsformen überraschend stark ausgeprägt, wobei bei sehr guter Flammsechutzeigenschaft gleichzeitig mit herkömmlichen Materialien vergleichbare mechanische Eigenschaften existieren.

[0013] Die Flammsechutzeigenschaften werden mit dem UL 94V Test (ISBN 0-7629-0082-2, UL 94, Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Fifth Edition, October 29, 1996, 20 mm Vertical Burning Test; V-0, V-1, oder V-2 ermittelt. Besonders entscheidend für die Bewertung der Flammsechutzeigenschaft ist die im UL 94V Vertikaltest ermittelte Einstufung. Bevorzugt werden solche Zubereitungen, bei denen das Ergebnis im UL 94 V Test zumindest V2 beträgt, weiter bevorzugt V0, bevorzugt bei Dicken von 3,2 mm, bevorzugt von 1,5 mm, ganz besonders bevorzugt bei einer Dicke von 0,75 mm.

[0014] Thermoplastische Polyurethane, die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt werden, sind grundsätzlich bekannt. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von (a) Isocyanat mit (b) einer gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindung, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $0,5 \times 10^3$ g/mol bis 100×10^3 g/mol, welche bevorzugt ein Polyol ist, und in bevorzugten Ausführungsformen (c) Kettenverlängerungsmitteln, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von $0,05 \times 10^3$ g/mol bis $0,499 \times 10^3$ g/mol in anderen bevorzugten Ausführungsformen in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder üblichen (e) Hilfsstoffen und/oder Zusatzstoffen.

[0015] Die Komponenten Isocyanat (a), gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b), bevorzugt Polyol, sowie Kettenverlängerungsmittel (c) werden einzeln oder zusammen auch als Aufbaukomponenten angesprochen.

[0016] Die Aufbaukomponenten zusammen mit dem Katalysator (d) und/oder den Hilfsstoffen und/oder Zusatzstoffen (e), d.h. alle Stoffe, die der Zubereitung zugegeben werden, werden auch Einsatzstoffe genannt. Der Begriff Einsatzstoffe umfasst sowohl die Stoffe, die zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans verwendet werden, als auch die Stoffe, die dem thermoplastischen Polyurethan bei der Herstellung zugegeben aber nicht zum oder mit dem thermoplastischen Polyurethan reagieren, aber in diesem enthalten sind. Einsatzstoffe sind weiterhin alle Stoffe die in der Zubereitung neben dem thermoplastischen Polyurethan vorliegen bzw. bei der Herstellung der Zubereitung zu dem thermoplastischen Polyurethan zugegeben werden.

[0017] In bevorzugten Ausführungsformen der Zubereitung wird jeweils nur ein Einsatzstoff eines Typs neben anderen Einsatzstoffen eines anderen Typs, d.h. z.B. nur ein Isocyanat, nur ein Zusatzstoff etc., eingesetzt, in anderen bevorzugten Ausführungsformen werden jeweils mehrere Einsatzstoffe des gleichen Typs, d.h. mehrere Isocyanate, mehrere

Zusatzstoffe etc., neben anderen Einsatzstoffen eingesetzt und in wieder anderen bevorzugten Ausführungsformen wird zumindest von einem Einsatzstoff nur eine bevorzugte Ausführungsform verwendet und zumindest bei einem zweiten Einsatzstoff mindestens zwei verschiedene bevorzugte Ausführungsformen eingesetzt. Alle denkbaren Kombinationen sind von der Erfindung umfasst.

[0018] Zur Einstellung von Härte und Schmelzindex der TPU werden die eingesetzten Mengen der Aufbaukomponenten (b) und (c) in ihren molaren Verhältnissen variiert, wobei die Härte und die Schmelzviskosität mit zunehmendem Gehalt an Kettenverlängerungsmittel (c) ansteigt, während der Schmelzindex abnimmt.

[0019] Zur Herstellung von weichen thermoplastischen Polyurethanen, z.B. solchen mit einer Shore A Härte von kleiner als 95, vorzugsweise von 95 bis 75 Shore A, weiter bevorzugt 94 bis 85 Shore A, können bevorzugt die im wesentlichen difunktionellen mit Isocyanaten reaktiven Substanzen (b), bevorzugt mit einem Molekulargewicht zwischen 500 g/mol und 100×10^3 g/mol, bevorzugt Polyole und Kettenverlängerer (c) vorteilhafterweise in Molverhältnissen von 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:4,5 verwendet werden, so dass die resultierenden Mischungen aus den Aufbaukomponenten (b) und (c) ein Hydroxyläquivalentgewicht von größer als 200, und insbesondere von 230 bis 450, besitzen, während zur Herstellung von härteren TPU, z.B. solchen mit einer Härte Shore A von größer als 95, vorzugsweise von 55 Shore D bis 85 Shore D, die Molverhältnisse von (b):(c) im Bereich von 1:5,5 bis 1:15, vorzugsweise von 1:6 bis 1:12, liegen, so dass die erhaltenen Mischungen aus (b) und (c) ein Hydroxyläquivalentgewicht von 110 bis 200, vorzugsweise von 120 bis 180, aufweisen.

[0020] Zur Herstellung der TPU für die erfindungsgemäßen Zubereitung werden die Aufbaukomponenten (a), (b), in einer bevorzugten Ausführungsform auch (c), in bevorzugten Ausführungsformen in Gegenwart des Katalysators (d) und in anderen bevorzugten Ausführungsformen in Gegenwart der Hilfsmittel und/ oder Zusatzstoffe (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen der Komponenten (b) und (c) 0,95 bis 1,10:1, vorzugsweise 0,98 bis 1,08:1 und insbesondere ungefähr 1,0 bis 1,05:1 beträgt.

[0021] Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Zubereitungen hergestellt, in denen das TPU ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mindestens $0,1 \times 10^6$ g/mol, bevorzugt von mindestens $0,2 \times 10^6$ g/mol und insbesondere größer als $0,3 \times 10^6$ g/mol aufweist, Die Obergrenze für das gewichtsmittlere Molekulargewicht der TPU wird durch die Verarbeitbarkeit wie auch das gewünschte Eigenschaftsspektrum bestimmt, bevorzugt liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht der TPU in der Zubereitung nicht über $0,8 \times 10^6$ g/mol. Bei den vorstehend für das TPU wie auch für die Aufbaukomponenten (a) und (b) angegebenen gewichtsmittleren Molekulargewichten handelt es sich um die gemäß Beispiel 15 mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmten Gewichtsmittel.

[0022] Dagegen werden die in dieser Schrift angegebenen zahlenmittleren Molekulargewichte gemäß Beispiel 16 bestimmt.

[0023] Als organische Isocyanate (a) werden für das thermoplastische Polyurethan in der Zubereitung bevorzugt aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt, die bevorzugt zwei Isocyanatgruppen enthalten, weiter bevorzugt Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethyldiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 2,4-Paraphenyldiisocyanat (PPDI), 2,4-Tetramethylenxyldiisocyanat (TMXDI), 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder-2,6-Cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat (H12 MDI), 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4-und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyldiisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenyldiisocyanat. Weiter bevorzugt ist das Isocyanat (a) ausgewählt aus 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), der Mischung aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat (H12 MDI) und/oder der Mischung aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI). Besonders bevorzugt wird 4,4'- Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) eingesetzt.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt ein Isocyanat, bevorzugt eines der oben bevorzugt genannten Isocyanate, vor, in einer anderen bevorzugten Ausführungsform liegen mehrere, bevorzugt eine Mischung der oben als bevorzugt genannten Isocyanate vor.

[0025] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) sind bevorzugt solche mit einem Molekulargewicht (M_n) zwischen 500 g/mol und 8×10^3 g/mol, bevorzugt zwischen $0,6 \times 10^3$ g/mol und 5×10^3 g/mol, insbesondere zwischen $0,8 \times 10^3$ g/mol und 3×10^3 g/mol. Weiter bevorzugt handelt es sich dabei um Polycarbonate, Polyesterole oder Polyetherole, die auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, weiter bevorzugt sind Polycarbonate und Polyetherole, besonders bevorzugt sind Polyetherole, weiter bevorzugt solche auf der Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, ganz besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran (PTHF).

[0026] Bevorzugt haben die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), bevorzugt sind dies oben ausgeführte Polyole, eine mittlere Funktionalität zwischen 1,8 und 2,3, bevorzugt zwischen 1,9 und 2,2, insbesondere 2 und weisen weiter bevorzugt nur primäre Hydroxylgruppen auf.

[0027] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) wird in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein Polycarbonatdiol eingesetzt, bevorzugt ein aliphatisches Polycarbonatdiol. Weiter bevorzugte Polycarbonatdiole sind Polycarbonatdiole, die auf Alkandiolen basieren. Besonders geeignete Polycarbonatdiole sind streng difunktionelle OH-funktionelle Polycarbonatdiole, bevorzugt streng difunktionelle OH-funktionelle aliphatische Polycarbonatdiole. Geeignete Polycarbonatdiole basieren bevorzugt auf Butandiol, Pentandiol oder Hexandiol, insbesondere 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Methylpentan-(1,5)-diol oder Mischungen davon, besonders bevorzugt ist 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen davon. Bevorzugt werden Polycarbonatdiole basierend auf Butandiol und Hexandiol, Polycarbonatdiolen basierend auf Pentandiol und Hexandiol, Polycarbonatdiolen basierend auf Hexandiol, und Mischungen aus zwei oder mehr dieser Polycarbonatdiole eingesetzt.

[0028] Vorzugsweise weisen die eingesetzten Polycarbonatdiole ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 500 g/mol bis $4,0 \times 10^3$ g/mol, bestimmt über GPC, bevorzugt im Bereich von $0,65 \times 10^3$ g/mol bis $3,5 \times 10^3$ g/mol, bestimmt über GPC, besonders bevorzugt im Bereich von $0,8 \times 10^3$ g/mol bis $3,0 \times 10^3$ g/mol, bestimmt über GPC auf.

[0029] Als Kettenverlängerungsmittel (c) werden bevorzugt aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 g/mol bis 499 g/mol eingesetzt, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, d.h. Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekalkylenglykole, die weiter bevorzugt nur primäre Hydroxylgruppen haben. Besonders bevorzugt ist 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, weiter bevorzugt 1,4-Butandiol. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt.

[0030] In bevorzugten Ausführungsformen werden mit den Aufbaukomponenten Katalysatoren (d) eingesetzt. Dies sind insbesondere Katalysatoren, die die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Isocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindung (b) und, sofern eingesetzt, dem Kettenverlängerungsmittel (c) beschleunigen. Bevorzugte Katalysatoren sind tertiäre Amine, insbesondere Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Katalysatoren organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, bevorzugt Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, bevorzugt solche von Carbonsäuren, besonders bevorzugt Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze, weiter bevorzugt Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, oder Wismutsalze von Carbonsäuren, bevorzugt Wismutdecanoat und/oder Wismut(III)-neodecanoat.

[0031] Besonders bevorzugte Katalysatoren sind: Zinndioctoat und/oder Wismut (III)-neodecanoat, die bevorzugt auch einzeln eingesetzt werden.

[0032] Die Katalysatoren (d) werden bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der mit Isocyanaten reaktiven Verbindung (b) eingesetzt. Bevorzugt werden Zinnkatalysatoren und/oder Wismutsalze von Carbonsäuren eingesetzt, insbesondere Zinndioctoat und/oder Wismut (III) neodecanoat, die bevorzugt auch einzeln eingesetzt werden.

[0033] Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) bei der Herstellung des thermoplastischen TPU auch übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe (e) als Einsatzstoffe hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls Stabilisatoren, bevorzugt gegen Hydrolyse, Licht, Hitze, Oxidation oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, bevorzugt auch Polymere, bevorzugt Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyoxy-methylen, Polystyrol und/oder Styrolcopolymere, Verstärkungsmittel und/oder Weichmacher.

[0034] Stabilisatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Additive, auch als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe bezeichnet, die das thermoplastische Polyurethan und/oder die Zubereitung gegen schädliche Umwelteinflüsse schützen. Beispiele sind Antioxidantien, bevorzugt sind phenolische Antioxidantien, Hindered Amine Light Stabilizer, UV-Absorber, Hydrolyseschutzmittel, Quencher und Flammschutzmittel. Beispiele für kommerzielle Stabilisatoren sind gegeben in Plastics Additive Handbook, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-S136.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber ein zahlenmittleres Molekulargewicht von größer als $0,3 \times 10^3$ g/mol, insbesondere größer als $0,39 \times 10^3$ g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV-Absorber ein Molekulargewicht von nicht größer als $5,0 \times 10^3$ g/mol, besonders bevorzugt von nicht größer als $2,0 \times 10^3$ g/mol aufweisen.

[0036] Besonders geeignet als UV-Absorber ist die Gruppe der Benzotriazole. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin® 213, Tinuvin® 234, Tinuvin® 571, sowie Tinuvin® 384 und das Eversorb® 82. Üblicherweise werden die UV-Absorber in Mengen von 0,01 Gew.-%, bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse TPU zudosiert, bevorzugt 0,1 Gew.-%, - 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-%, - 0,5 Gew.-%.

[0037] Oft ist eine oben beschriebene UV-Stabilisierung basierend auf einem Antioxidant und einem UV-Absorber noch nicht ausreichend, um eine gute Stabilität des erfindungsgemäßen TPU gegen den schädlichen Einfluss von UV-Strahlen zu gewährleisten. In diesem Falle kann zusätzlich zu dem Antioxidans und dem UV-Absorber noch ein Hindered-

Amine Light Stabilizer (HALS) zu dem erfindungsgemäßen TPU zugegeben werden. Die Aktivität der HALS-Verbindungen beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden, die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als hocheffiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere.

[0038] HALS-Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Beispiele für kommerziell erhältliche HALS-Stabilisatoren finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, Hanser Publishers, München, 2001, S. 123-136.

[0039] Als Hindered Amine Light Stabilizer werden bevorzugt Hindered Amine Light Stabilizer genommen, bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht größer als $0,5 \times 10^3$ g/mol sind. Ferner sollte das Molekulargewicht der bevorzugten HALS-Verbindungen nicht größer als 10×10^3 g/mol, besonders bevorzugt nicht größer als $5,0 \times 10^3$ g/mol sein.

[0040] Besonders bevorzugte Hindered Amine Light Stabilizer sind bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacat (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG) und das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine und succinic acid (Tinuvin® 622). Insbesondere bevorzugt ist das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine und succinic acid (Tinuvin® 622), wenn der Titangehalt des fertigen Produktes < 150 Gewichts-ppm, bevorzugt < 50 Gewichts-ppm, insbesondere < 10 Gewichts-ppm bezogen auf die eingesetzten Aufbaukomponenten ist.

[0041] HALS Verbindungen werden bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt, besondere bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,15 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Aufbaukomponenten.

[0042] Eine besonders bevorzugte UV Stabilisierung enthält eine Mischung aus einem phenolischen Stabilisator, einem Benzotriazol und einer HALS-Verbindung in den oben beschriebenen bevorzugten Mengen.

[0043] Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, z.B. aus *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001.

[0044] Die Herstellung der in der Zubereitung verwendeten TPU, in einer Ausführungsform auch der Zubereitung selbst, wird bevorzugt nach den bekannten Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach dem "one-shot-" oder dem Prepolymer-Verfahren, bevorzugt nach dem "one-shot"-Verfahren durchgeführt. Bei dem "one-shot"-Verfahren werden die zur Reaktion kommenden Aufbaukomponenten (a) Isocyanat und (b) mit Isocyanat reaktive Verbindung, in bevorzugten Ausführungsformen auch der Kettenverlängerer (c), der Katalysator (d) und/oder die als weitere Einsatzstoffe, die Zusatz- und/oder Hilfsstoffe (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt, wobei die Polymerisationsreaktion unmittelbar einsetzt.

[0045] Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie in bevorzugten Ausführungsformen auch (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt und, bevorzugt bei Temperaturen von 160°C bis 250°C, zur Reaktion gebracht. Das so entstehende thermoplastische Polyurethan wird extrudiert, abgekühlt und granuliert. Bevorzugt wird ein Zweiwellenextruder verwendet, da der Zweiwellenextruder praktisch drucklos arbeitet und so eine präzisere Einstellung der Temperatur auf dem Extruder möglich ist.

[0046] Weiter bevorzugt werden in einem ersten Schritt im Reaktionsgemisch nur die Komponenten (a), (b) ggf. (c) in bevorzugten Ausführungsformen in Gegenwart mindestens eines Katalysators (d) zu einem TPU ausreagiert. Dabei wird weiter bevorzugt dem Reaktionsgemisch ein Antioxidationsmittel, bevorzugt ein, wie oben ausgeführt, phenolisches Antioxidationsmittel zugesetzt. Die weitere Bevorzugung ist wie oben beschrieben.

[0047] In bevorzugten Verfahren werden in einem ersten Schritt alle Einsatzstoffe, die zur Herstellung des TPU benötigt werden, miteinander zur Reaktion gebracht und in einem zweiten Schritt die weiteren Einsatzstoffe der Zubereitung zugemischt.

[0048] Das durch die beschriebenen Verfahren erhaltene Polyurethan wird abgekühlt und granuliert, d.h. die Zubereitung liegt bevorzugt als Granulat vor, das die Basis für die daraus hergestellten Extrusions-, Pulversinter- oder Spritzguss-Teile ist.

[0049] In einer bevorzugten Zubereitung 2 ist in der oben ausgeführten Zubereitung 1 oder einer ihrer bevorzugten Ausführungsformen zudem die Säurezahl der Zubereitung selbst oder in einer anderen Ausführungsform die Säurezahl der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller enthaltenen Einsatzstoffe kleiner als 20, bevorzugt kleiner als 10, weiter bevorzugt kleiner als 5, und besonders bevorzugt kleiner als 2,5. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt gemäß Beispiel 3 und 4.

[0050] Die beanspruchte Zubereitung 1 ist eine Zubereitung enthaltend A) thermoplastisches Polyurethan, das, wie oben beschrieben, zumindest aus folgenden Einsatzstoffen hergestellt ist: (a) Isocyanat, (b) eine mit Isocyanat reaktive Substanz, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 g/mol bis 100×10^3 g/mol, die bevorzugt ein Polyol ist, sowie in einer bevorzugten Ausführungsform (c) Kettenverlängerer, und/oder Katalysator (d) und B) als weitere Einsatzstoffe, sowie (e) Zusatzstoffe und/oder Hilfsstoffe enthaltend Melamincyanurat, die entweder dem thermoplastischen Polyurethan bei der Herstellung zugegeben werden und somit in dem thermoplastischen Polyurethan enthalten sind und/oder in der Zubereitung zusätzlich zu dem thermoplastischen Polyurethan enthalten sind, wobei zumindest ein Einsatzstoff enthalten ist und zumindest einer der Einsatzstoffe eine Phenoxygruppe oder ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt eine Phenoxygruppe enthält und die Phenoxygruppe über eine Esterbindung gebunden in

einem Einsatzstoff vorliegt, die Teil eines organischen Phosphats und/oder eines Phosphonats ist, und der Phenolgehalt in der Zubereitung oder die Summe der Phenolgehalte des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller weiteren Zusatzstoffe kleiner als 100 Gewichts-ppm ist, bevorzugt kleiner als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt kleiner als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt kleiner als 10 Gewichts-ppm.

[0051] Die weiter bevorzugte Zubereitung 3 enthält alle Merkmale einer der Zubereitungen 1 bis 2 oder ihrer weiter bevorzugten Ausführungsformen und die Summe der Phenolgehalte aller Einsatzstoffe des wie oben beschrieben hergestellten TPU und der weiteren Einsatzstoffe der Zubereitung ist kleiner als 100 Gewichts-ppm, bevorzugt kleiner als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt kleiner als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt kleiner als 10 Gewichts-ppm.

[0052] Ebenfalls bevorzugt sind folgende Zubereitungen: Zubereitung 4a, die alle Merkmale der Zubereitung 1 und der Zubereitung 3 oder einer ihrer bevorzugten Ausführungsformen enthält oder Zubereitung 4b, die alle Merkmale der Zubereitung 2 und Zubereitung 3 oder einer ihrer bevorzugten Ausführungsformen enthält.

[0053] Die Zubereitungen 1 bis 4 und ihrer bevorzugten Ausführungsformen, dazu gehören auch die Zubereitungen 4a und 4b, enthalten eine Phenoxygruppe oder ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt eine Phenoxygruppe, die über eine Esterbindung in einem der Einsatzstoffe gebunden vorliegt, wobei die Esterbindung Teil eines organischen Phosphats und/oder eines Phosphonats ist.

[0054] Weiter bevorzugt ist eine Zubereitung 7 die alle Merkmale der Zubereitungen 1 bis 4 enthält wobei die Esterbindung, die Teil eines organischen Phosphats und/oder eines Phosphonats ist, in einem Zusatzstoff und/oder Hilfsstoff (e) der Zubereitung vorliegt, der weiter bevorzugt ein Flammenschutzmittel ist.

[0055] Weiter bevorzugt ist eine Zubereitung 8 die alle Merkmale einer der Zubereitungen 7 oder einer ihrer bevorzugten Ausführungsformen enthält, wobei das Flammschutzmittelausgewählt ist aus der Gruppe: isopropyliertes Triphenylphosphat (ITP), Mono-, Bis- und Tris(isopropylphenyl)phosphate unterschiedlichen Isopropylierungsgrades, Triphenylphosphat (TPP), Trikresylphosphat (TKP), Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP), Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP), Diphenylkresylphosphat (DPK), Diphenyl-2-ethylhexylphosphat (DPO), und/oder Xylenolresorcinol (RDXP), besonders bevorzugt ist Resorcinol-bis-(diphenyl phosphate) (RDP)

[0056] Die beanspruchte Zubereitung enthält zusätzlich als Zusatzstoff (e) Melamincyanurat.

[0057] Eine besonders bevorzugte Zubereitung 10, enthält als thermoplastisches Polyurethan das Reaktionsprodukt der Einsatzstoffe Isocyanat 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat (MDI), besonders bevorzugt 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat (4,4'-MDI), mit dem Polyol Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $1,0 \times 10^3$ g/mol, dem Kettenverlängerer 1,4-Butandiol, sowie weiterhin 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 22 Gew.-% bis 28 Gew.-% Melamincyanurat und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt 7 bis 8 Gew.-% Resorcinol-bis-(diphenyl) phosphate (RDP), wobei die Basenzahl der Zubereitung oder der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller enthaltenen Einsatzstoffe kleiner als 2 ist, bevorzugt kleiner als 1 und besonders bevorzugt kleiner als 0,5, weiter bevorzugt ist die Säurezahl der Zubereitung oder der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller enthaltenen Einsatzstoffe der Zubereitung kleiner als 20, bevorzugt kleiner als 10, weiter bevorzugt kleiner als 5, und besonders bevorzugt kleiner als 2,5 ist, weiter bevorzugt ist der Phenolgehalt der Zubereitung oder die Summe der Phenolgehalte des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller weiteren Einsatzstoffe kleiner 100 Gewichts-ppm ist, bevorzugt kleiner als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt kleiner als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt kleiner als 10 Gewichts-ppm.

[0058] In einer weiter bevorzugten Zubereitung 11, die alle Merkmale der Zubereitung 10 enthält, ist zudem das Gewichtsverhältnis der Einwaage von Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $1,0 \times 10^3$ g/mol zu 1,4 Butandiol im Bereich von 10: 1 bis 10:1,5.

[0059] Die weiter bevorzugte Zubereitung 12 enthält alle Merkmale der Zubereitung 9, 10 oder 11 oder ihrer bevorzugten Ausführungsformen, wobei das Melamincyanurat einen Überschuss an Melamin von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzten Melamincyanurats enthält und der Überschuss an Cyanursäure weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,15 Gew.-% beträgt bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzten Melamincyanurats.

[0060] Eine weitere bevorzugte Zubereitung 13 enthält alle Merkmale einer der vorangegangenen Zubereitungen 1 bis 12 oder ihrer bevorzugten Ausführungsformen wobei die mit Isocyanaten reaktive Substanz ein Polyether und/oder ein Polycarbonat ist, bevorzugt ein Polyether. Die weiter bevorzugte Zubereitung 14, die alle Merkmale der Zubereitung 13 umfasst, enthält als Polyether Polytetrahydrofuran (PTHF). In einer weiter bevorzugten Zubereitung 15, die alle Merkmale der Zubereitungen 14 enthält, ist das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polytetrahydrofuran (PTHF) zwischen $0,5 \times 10^3$ g/mol und 5×10^3 g/mol, bevorzugt zwischen $0,6 \times 10^3$ g/mol und $2,2 \times 10^3$ g/mol, weiter bevorzugt zwischen $0,8 \times 10^3$ g/mol und $1,5 \times 10^3$ g/mol, und besonders bevorzugt beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht $1,0 \times 10^3$ g/mol.

[0061] In einer bevorzugten Zubereitung 16, die alle Merkmale einer der vorhergehenden Zubereitungen umfasst sind 35 Gew.-% bis 85 Gew.-% thermoplastisches Polyurethan enthalten, weiter bevorzugt 50 Gew.-% bis 75 Gew.-%, und

ganz besonders bevorzugt, 65 Gew.-% bis 70 Gew.%. Die Gewichtsangabe Gew.-% bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0062] Eine bevorzugte Zubereitung 17, die alle Merkmale einer der Zubereitungen 1 bis 16 oder eine ihrer bevorzugten Ausführungsformen umfasst, enthält einen Ester oder einen Polyester oder steht in direktem Kontakt mit einem Polyester. Diese Zubereitung und das direktem mit ihr in Kontakt stehende Polyester werden auch als Komposit bezeichnet. Dabei ist in dem Komposit die Zubereitung bevorzugt räumlich getrennt von dem Polyester. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyester getrennt von der Zubereitung vor, hat aber zumindest eine gemeinsame Kontaktfläche mit der Zubereitung. Weiter bevorzugt handelt es sich bei dem Komposit um Schichten von Polyester einerseits und der Zubereitung andererseits. In eine besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Zubereitung und der Polyester zu zwei Schläuchen ausgeformt, wobei die Außen- oder Innenseite des einen Schlauches mit der Außen- oder Innenseite des zweiten Schlauches in Kontakt steht.

[0063] In einer bevorzugten Zubereitung 18 die alle Merkmale einer der Zubereitungen 1 bis 17 oder ihrer bevorzugten Ausführungsformen enthält, hat die Zubereitung eine Shore Härte von 87-91 A und eine Zugfestigkeit von mindestens 25 MPa.

[0064] Eine weitere bevorzugte Zubereitung 19 enthält alle Merkmale einer der Zubereitungen 1 bis 18 oder einer der jeweils bevorzugten Ausführungsformen und ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtwassergehalt aller Einsatzstoffe weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,02 Gew.-% ist. Der Wassergehalt sollte bereits in den Einsatzstoffen so gering sein, um unerwünschte Nebenprodukte, Kettenabbruch, Hydrolyse oder auch schlechtere mechanische Eigenschaft zu verhindern. Der Wassergehalt der Mischungen wird nach DIN EN ISO 15512, Verfahren B, bestimmt. Um den Wassergehalt in den Zubereitungen gering zu halten wird das thermoplastische Polyurethan bzw. die damit hergestellten Zubereitungen bevorzugt mindesten 20 Stunden bei 80 °C getrocknet.

[0065] Die Shore-Härten werden bei dieser Erfindung nach DIN ISO 7619-1 bestimmt, die Zugfestigkeit nach DIN 53504. Der Phenolgehalt wird gemäß Beispiel 5 bestimmt.

[0066] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren 1 zur Herstellung einer der Zubereitungen 1 bis 20 oder einer der jeweils bevorzugten Ausführungsformen bei dem die Einsatzstoffe bei einer Temperatur zwischen 160 °C und 250 °C zu der Zubereitung verarbeitet werden.

[0067] Weiter bevorzugt ist ein Verfahren, das die Merkmale des Verfahrens 1 enthält wobei die Summe der Phenolgehalte der verwendeten Einsatzstoffe der Zubereitung geringer als 100 Gewichts-ppm ist, bevorzugt geringer als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt geringer als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt geringer als 10 Gewichts-ppm, wobei der Gehalt sich auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe in der Zubereitung bezieht.

[0068] Weiter bevorzugt ist ein Verfahren 3, das alle Verfahrensschritte des Verfahrens 1 oder 2 enthält wobei der Gehalt an Phenol in der Zubereitung unmittelbar nach der Herstellung geringer als 100 Gewichts-ppm ist, bevorzugt geringer als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt geringer als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt geringer als 10 Gewichts-ppm wobei sich der Phenol-Gehalt auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezieht.

[0069] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Extrusion-, Pulversinter- und/oder Spritzguss-Teil, das aus einer der Zubereitungen 1 bis 20 oder einer der jeweils bevorzugten Ausführungsformen hergestellt wurde.

[0070] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform steht dieses Extrusion-, Pulversinter und/oder Spritzguss-Teil, das aus einer der Zubereitungen 1 bis 20 hergestellt wurde, in unmittelbarem Kontakt mit einem Polyester.

[0071] Bevorzugt sind diese Extrusion-, Pulversinter- und/oder Spritzguss-Teile ausgewählt aus der Gruppe: Beschichtung, Dämpfungselement, Faltenbalg, Folie, Faser, Formkörper, Fußboden für Gebäude und Transport, non-woven Gewebe, Dichtung, Rolle, Schuhsohle, Schlauch, Kabel, Kabelstecker, Kabelummantelung, Kissen, Laminat, Profil, Riemen, Sattel, Schaum, durch zusätzliches Schäumen der Zubereitung, Steckverbindung, Schleppkabel, Solarmodul, Verkleidung in Automobilen, Wischerblatt, Modifizierer für thermoplastische Materialien, d.h. Substanz die die Eigenschaften eines anderen Materials beeinflusst. Jede dieser Verwendungen für sich genommen ist eine bevorzugte Ausführungsform, die auch als Anwendung bezeichnet wird. Eine bevorzugte Gruppe der Anwendungen ist Kabel, Kabelstecker, Kabelummantelung. Die Extrusion-, Pulversinter- und/oder Spritzguss-Teile werden, wie der Name sagt, bevorzugt durch Spritzguss, Kalandrieren, Pulversintern oder Extrusion hergestellt.

[0072] Ebenfalls ein Erfindungsgegenstand ist die Verwendung des Extrusions-, Pulversinter- und/oder Spritzguss-Teils für Anwendungen bei denen das Teil in direktem Kontakt mit einem Polyester steht.

[0073] Die folgenden Beispiele unterstreichen den Erfindungsgegenstand, sie sind in keiner Weise einschränkend für den Erfindungsgegenstand zu sehen.

Beispiele

Beispiel 1 Einsatzstoffe

[0074] TPU 1: thermoplastisches Polyurethan TPU der Shore Härte 85A, basiert auf Polytetrahydrofuranpolyol (PTHF)

mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol, 1,4-Butandiol, Diphenylmethan-diisocyanat (MDI), Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0075] Melapur MC 15 ED: Melamincyanurat (1,3,5-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Verbindung mit 1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin (1:1)), CAS #: 37640-57-6, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, GER-MANY, Partikelgröße D99% <= 50 µm, D50% <= 4,5 µm, Wassergehalt % (w/w) < 0,2, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0076] Fyrolflex RDP: Resorcinol bis (diphenyl phosphat), CAS #: 125997-21-9, Supresta Netherlands B.V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort, The Netherlands, Viskosität bei 25°C = 700 mPas, Säurezahl < 0,1 mg KOH/g, Wassergehalt % (w/w) < 0,1, Phenolgehalt < 100 Gew.-ppm.

[0077] Melamin: 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine, CAS #: 108-78-1, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, 99%, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0078] Cyanursäure: 1,3,5-Triazine-2,4,6-triol, CAS #: 108-80-5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, 98%, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0079] Calciumhydroxid: CAS #: 1305-62-0, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim p.a. > 96%, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0080] p-Toluensulfonsäure: p-Toluenesulfonic acid monohydrate, CAS #: 6192-52-5, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, > 98,5%, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

[0081] Citronensäure: CAS #: 77-92-9, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim, >99,5%, Phenolgehalt < 1 Gew.-ppm.

Beispiel 2) Bestimmung der Aminzahl (auch Basezahl genannt)

[0082] Ca. 1g, genau gewogen, der Zubereitung alternativ des in der Zubereitung eingesetzten TPU enthaltend die für die Herstellung des TPU verwendeten Einsatzstoffe (a), (b), sofern bei der Herstellung des TPU eingesetzt auch die Einsatzstoffe (c) (d), und (e) werden mit den sonstigen Einsatzstoffen der Zubereitung d.h. sonstige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (e), sofern nicht bereits im TPU enthalten, die der Zubereitung erst nach Herstellung des TPU zugegeben werden, in dem durch die Rezeptur vorgegebenen Verhältnis in 100,0 ml DMF (Lösungsmittel) unter Rühren 24 Stunden bei 25 °C gelöst bzw. suspendiert. Dann werden der Lösung 10,0 ml Wasser sowie 3 Tropfen Bromcresylblau zugegeben (1 Gew% in Methanol) und anschließend wird mit 0,1 N butanolischer Salzsäure bis zum Umschlagspunkt titriert. In gleicher Weise wird das Lösungsmittel mit dem Wasser und dem Bromcresylblau als Blindversuch bestimmt.

Beispiel 3) Bestimmung der Säurezahl

[0083] Ca. 1g, genau gewogen, der Zubereitung alternativ des in der Zubereitung eingesetzten TPU enthaltend die für die Herstellung des TPU verwendeten Einsatzstoffe (a), (b), sofern bei der Herstellung des TPU eingesetzt auch die Einsatzstoffe (c), (d) und (e) werden mit den sonstigen Einsatzstoffen der Zubereitung, sofern nicht bereits im TPU enthalten, die der Zubereitung erst nach Herstellung des TPU zugegeben werden, in dem durch die Rezeptur vorgegebenen Verhältnis in 100,0 ml DMF (Lösungsmittel) unter Rühren 24 Stunden bei 25 °C gelöst bzw. suspendiert. Dann werden der Lösung 10,0 ml Wasser sowie 3 Tropfen Phenolphthalein zugegeben (1 Gew% in Methanol).

[0084] Nun wird mit 0,1 N ethanolischer Kalilauge bis zum Umschlagspunkt titriert. In gleicher Weise wird das Lösungsmittel mit dem Wasser und dem Phenolphthalein als Blindversuch bestimmt.

Beispiel 4) Berechnung der Aminzahl (Basenzahl) und der Säurezahl

[0085] Es werden die zugehörigen Verbräuche bestimmt. Der Reagenzverbrauch der Analyse geht als A, der des Blindversuchs als B in die Berechnung ein.

[0086] E = Einwaage in [g]

$$\text{Säurezahl} = (5,6 \times (A - B)) / E$$

$$\text{Aminzahl} = (5,6 \times (A - B)) / E$$

[0087] Ausführliche Herleitung der Berechnungsformel:

$$(56 [\text{mg}/\text{mmol}] \times 0,1 [\text{mmol}/\text{ml}] \times (A [\text{ml}] - B [\text{ml}])) / E [\text{g}]$$

EP 3 143 063 B1

[0088] Sowohl Aminzahl als auch Säurezahl werden angegeben in mg KOH/g.

Beispiel 5: Bestimmung des Phenolgehaltes.

[0089] Die Methode beruht auf einer Analysenmethode des Verbands der deutschen Automobilindustrie (VDA 278), wurde aber auf den schnellen Phenolnachweis optimiert. Das Phenol (und andere flüchtige Stoffe) werden mittels Thermodesorption (60 min bei 120 °C / Heliumstrom - gemäß VDA278-FOG-Bedingungen) aus dem Polymer verdampft und durch Kryofokussierung gesammelt. Anschließend erfolgt gaschromatographische Trennung und Detektion des Phenols mittels Massenspektrometer. Die Mengen werden mit dem Gaschromatogramm bestimmt, wobei das Phenol, gelöst in Methanol, als externer Standard verwendet wurde.

Beispiel 6: Bestimmung des Wassergehaltes

[0090] Der Wassergehalt der Mischungen wurde nach DIN EN ISO 15512 Verfahren B bestimmt. Wasser ist kein ausgewiesener Einsatzstoff der Zubereitung, sondern in den Einsatzstoffen enthalten. Ein möglichst geringer Wert in der Zubereitung ist anzustreben.

Beispiel 7: Herstellung der Zubereitungen enthaltend TPU 1.

[0091] In den nachfolgenden Tabellen werden Zusammensetzungen aufgeführt, in denen das verwendete TPU 1 und die Einsatzstoffe in Gewichtsanteilen (GT) angegeben sind. Die homogenen Mischungen wurden jeweils mit einem Doppelwellenextruder Typ ZE 40 A der Fa. Berstorff mit einer Verfahrensteillänge von 35 D unterteilt in 10 Gehäuse hergestellt.

[0092] Dabei wurde der Extrudierprozess so gestaltet, dass das TPU zunächst durch geeignete Knet- und Mischelemente aufgeschmolzen und dann die zusätzlichen Einsatzstoffe zur TPU Schmelze hinzugegeben wurden.

[0093] Der Durchsatz betrug jeweils 30 kg/h. Die Extruderdrehzahl betrug 160 rpm. Die Zonentemperaturen betrugen Z1 199°C, Z2 199°C, Z3 207°C, Z4 190°C, Z5 187°C, Z6 190°C, Z7 189°C, Z8 190°C, Z9 190°C, Z10 194°C, Lochplatte 195°C.

[0094] Zur Bestimmung der Amin- oder Säurezahl bzw. des Phenolgehaltes wurde das Granulat der Zubereitung nach einer an den Extrudierprozess angeschlossenen Unterwassergranulierung und Trocknung bei 80°C für 20h verwendet.

Beispiel 8:

[0095]

Material (* ist erfindungsgemäß)	1*	2*	3*	4*
Aminzahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	0,4	0,4	0,4	0,4
Aminzahl der Zubereitung	0,4	0,4	0,4	0,4
Wassergehalt des TPU und der Mischung aller Einsatzstoffe in Gew %	0,01	0,1	0,18	0,66
TPU 1	67,50	67,50	67,50	67,50
Melamincyanurat 15 ED	25,00	25,00	25,00	25,00
Fyrolflex RDP	7,50	7,50	7,50	7,50
Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] Zubereitung getrocknet	8	8	8	9

[0096] Es wurde gezeigt, dass bei Aminzahlen von weniger als 0,5 Phenolgehalte von kleiner 10 ppm erhalten werden. Auch hohe Wassergehalte erhöhen den Phenolgehalt nicht maßgeblich.

Beispiel 9: Melamin

[0097]

Material (* ist erfindungsgemäß)	5	6	7	8	9*
Aminzahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	4,67	4,67	4,67	2,34	1,17

EP 3 143 063 B1

(fortgesetzt)

	Material (* ist erfindungsgemäß)	5	6	7	8	9*
5	Aminzahl der Zubereitung	4,67	4,67	4,67	2,34	1,17
	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,01	0,1	0,18	0,18	0,18
	TPU 1	66,80	66,80	66,80	67,30	67,55
	Melamincyanurat 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80	24,80
10	Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40	7,40
	Melamin	1,00	1,00	1,00	0,50	0,25
	Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung, getrocknet	40	44	118	58	18

[0098] Es wurde gezeigt, dass bei Aminzahlen > 0,5 Phenolgehalte von größer 10 ppm bestimmt werden. Die Phenolgehalte sind auch vom Wassergehalt der Mischung abhängig.

Beispiel 10: Melamin

[0099]

	Material (* ist erfindungsgemäß)	10	11	12	13
	Aminzahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	4,67	4,67	4,67	4,67
25	Aminzahl der Zubereitung	4,67	4,67	4,67	4,67
	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,37	0,37	0,37	0,37
	TPU 1	84,00	54,00	49,00	69,00
30	Melamincyanurat 15 ED	10,00	40,00	40,00	10,00
	Fyrolflex RDP	5,00	5,00	10,00	20,00
	Melamin	1,00	1,00	1,00	1,00
35	Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung getrocknet	86	113	189	240

[0100] Es wurde gezeigt, dass bei Aminzahlen > 0,5 Phenolgehalte von größer 10 ppm bestimmt werden. Die Phenolgehalte sind auch von der Menge des Phosphorsäureesters abhängig.

Beispiel 11: Cyanursäure

[0101]

	Material (* ist erfindungsgemäß)	15*	16*	17*	18*
45	Säurezahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	4,27	4,27	4,27	2,14
	Säurezahl der Zubereitung	4,27	4,27	4,27	2,14
	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,01	0,55	1,1	1,1
50	TPU 1	66,80	66,80	66,80	67,30
	Melamincyanurat 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80
	Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40
	Cyanursäure	1,00	1,00	1,00	0,50
55	Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung getrocknet	10	11	17	17

[0102] Es wurde gezeigt, dass hohe Säurezahlen und Wassergehalte nur zu relativ geringen Phenolgehalten führen.

Beispiel 12: Cyanursäure

[0103]

5	Material (* ist erfindungsgemäß)	19*	20*	21*	22*
	Säurezahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	4,27	4,27	4,27	4,27
	Säurezahl der Zubereitung	4,27	4,27	4,27	4,27
10	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,55	0,55	0,55	0,55
	TPU 1	84,00	54,00	49,00	69,00
	Melamincyanurat 15 ED	10,00	40,00	40,00	10,00
	Fyrolflex RDP	5,00	5,00	10,00	20,00
15	Cyanursäure	1,00	1,00	1,00	1,00
	Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung, getrocknet	7	7	14	19

20 **[0104]** Es wurde gezeigt, dass hohe Säurezahlen und Wassergehalte nur zu relativ geringen Phenolgehalten führen.

Beispiel 13: Calciumhydroxid

[0105]

25	Material (* ist erfindungsgemäß)	23	24	25
	Aminzahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	14,4	7,2	3,6
	Aminzahl der Zubereitung	14,4	7,2	3,6
30	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,66	0,66	0,66
	TPU 1	66,80	67,30	67,55
	Melamincyanurat 15 ED	24,80	24,80	24,80
	Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40
35	Calciumhydroxid	1,00	0,50	0,25
	Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung, getrocknet	98	91	78

40 **[0106]** Es wurde gezeigt, dass hohe Aminzahlen zu hohen Phenolgehalten führen.

Beispiel 14: Citronensäure und p-Toluolsulfonsäure

[0107]

45	Material (* ist erfindungsgemäß)	26*	27*	28*	29*
	Säurezahl der Mischung des TPU und der Einsatzstoffe	2,74	0,68	8,49	2,12
	Säurezahl der Zubereitung	2,74	0,68	8,49	2,12
50	Wassergehalt der Mischung des TPU und aller Einsatzstoffe in Gew %	0,1	0,1	0,55	0,55
	TPU 1	66,80	67,55	66,80	67,55
	Melamincyanurat 15 ED	24,80	24,80	24,80	24,80
	Fyrolflex RDP	7,40	7,40	7,40	7,40
55	p-Toluolsulfonsäure	1,00	0,25		
	Citronensäure			1,00	0,25

(fortgesetzt)

Material (* ist erfindungsgemäß)	26*	27*	28*	29*
Phenol-Gehalt [Gew.-ppm] der Zubereitung, getrocknet	14	13	18	16

[0108] Es wurde gezeigt, dass hohe Säurezahlen und für thermoplastische Polyurethane sehr hohe Wassergehalte, d.h. > 0,05 Gew.-% nur zu relativ geringen Phenolgehalt-Anstiegen führen, verglichen mit thermoplastischen Polyurethanen mit hoher Aminzahl und hohem Wassergehalt.

Beispiel 15: Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichts (Mw)

[0109] Die Probe wird 1%ig in (Dimethylformamid + 0,1% Dibutylamin) gelöst und anschließend mittels eines 0,45 µm PTFE-Filter filtriert. Für die GPC Messung wurden folgende Parameter eingestellt: Zwei hintereinandergeschaltete GPC-Säulen: PSS-Gel, 100A; 5 µm, 300*8mm; Jordi- Gel DVB, MixedBed, 5 µm; 250*10mm; Säulentemperatur 60°C; Fluss 1 mL/min; RI-Detektor. Dabei erfolgt die Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat (EasyCal; Fa. PSS, Mainz), als Laufmittel wird Dimethylformamid verwendet.

[0110] Die Auswertung zur Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgt gemäß z.B. Encyclopedic Dictionary of Polymers, Band 1, Jan W. Gooch, Springer, 06.11.2010

Beispiel 16- Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts

[0111] Die Probe wird ca. 1%ig in (Dimethylformamid + 0,1% Dibutylamin) gelöst und anschließend mittels eines 0,45 µm PTFE-Filter filtriert. Für die GPC Messung wurden folgende Parameter eingestellt:

Vier hintereinander geschaltete GPC-Säulen: 2x PSS_SDV500 300*8mm, 5 µm; PSS_SDV100, 300*8mm, 5 µm; PSS_SDV50 300*8mm, 5 µm; Säulentemperatur 35°C; Fluß 1,5 mL/min; RI-Detektor. Dabei erfolgt die Kalibrierung der Basis der Polyols entsprechend. PEG-Ether mit PEG-Kalibratoren; PPG mit PPG-Homologen; PTHF-Ether mit den Homologen von PTHF; Adipatester mit den Homologen von Polybutandioladipat. Restliche Polyole werden über die Homologen von PMMA kalibriert.

[0112] Die Auswertung zur Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichtes erfolgt gemäß z.B. Encyclopedic Dictionary of Polymers, Band 1, Jan W. Gooch, Springer, 06.11.2010

Patentansprüche

1. Zubereitung enthaltend:

A) thermoplastisches Polyurethan, das zumindest aus folgenden Einsatzstoffen hergestellt ist: (a) Isocyanat, (b) eine mit Isocyanat reaktive Substanz, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 g/mol bis 100×10^3 g/mol, die bevorzugt ein Polyol ist, sowie bevorzugt (c) Kettenverlängerer und/oder (d) Katalysator,

B) als weitere Einsatzstoffe

(e) Zusatz und/oder Hilfsstoffe,

die entweder dem thermoplastischen Polyurethan bei der Herstellung zugegeben werden und somit in dem thermoplastischen Polyurethan enthalten sind und/oder

in der Zubereitung zusätzlich zu dem thermoplastischen Polyurethan enthalten sind,

wobei zumindest einer der Einsatzstoffe eine Phenoxygruppe oder ein Derivat der Phenoxygruppe, bevorzugt eine Phenoxygruppe enthält und die Phenoxygruppe über eine Esterbindung gebunden in einem Einsatzstoff vorliegt, die Teil eines organischen Phosphats und/oder eines Phosphonats ist, und als weiterer Hilfs- und/oder Zusatzstoff (e) Melamincyanurat enthalten ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Basenzahl der Zubereitung oder die Basenzahl der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller enthaltenen Einsatzstoffe kleiner als 2 ist, bevorzugt kleiner als 1 und besonders bevorzugt kleiner als 0,5,

wobei der Phenolgehalt der Zubereitung oder die Summe der Phenolgehalte des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller weiteren Einsatzstoffe kleiner 100 Gewichts-ppm ist.

2. Zubereitung nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtwassergehalt aller Einsatzstoffe weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe in der Zubereitung ist.
- 5 3. Zubereitung nach vorherigem Anspruch, **dadurch gekennzeichnet dass** die Säurezahl der Zubereitung oder die Säurezahl der Mischung des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller enthaltenen Einsatzstoffe der Zubereitung kleiner als 20, bevorzugt kleiner als 10, weiter bevorzugt kleiner als 5, und besonders bevorzugt kleiner als 2,5 ist.
- 10 4. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phenolgehalt der Zubereitung oder die Summe der Phenolgehalte des in der Zubereitung enthaltenen thermoplastischen Polyurethans und aller weiteren Einsatzstoffe kleiner als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt kleiner als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt kleiner als 10 Gewichts-ppm.
- 15 5. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Isocyanat (a) ausgewählt aus 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), einer Mischung aus 4,4'-,2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat (H12MDI) und/oder einer Mischung aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI).
- 20 6. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kettenverlängerungsmittel (c) 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, oder eine Mischung der Kettenverlängerer eingesetzt wird.
- 25 7. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phenoxygruppe oder ein Derivat der Phenoxygruppe Bestandteil eines Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (e) ist, der bevorzugt ein Flammenschutzmittel ist.
- 30 8. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phenoxygruppe oder ein Derivat der Phenoxygruppe ein Flammenschutzmittel ist ausgewählt aus isopropyliertes Triphenylphosphat (ITP), Mono-, Bis- und Tris(isopropylphenyl)phosphate unterschiedlichen Isopropylierungsgrades, Triphenylphosphat (TPP), Trikresylphosphat (TKP), Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (RDP), Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP), Diphenylkresylphosphat (DPK), Diphenyl-2-ethylhexylphosphat (DPO), und/oder Xylenolresorcinol (RDXP) ist, besonders bevorzugt ist Resorcinol-bis-(diphenyl phosphate) (RDP).
- 35 9. Zubereitung nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Melamincyanurat einen Überschuss an Melamin von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% enthält und der Überschuss an Cyanursäure weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,15 Gew.% beträgt.
- 40 10. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit Isocyanaten reaktive Substanz ein Polyether und/oder ein Polycarbonat ist, bevorzugt ein Polyether.
11. Zubereitung nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyether Polytetrahydrofuran (PTHF) ist.
- 45 12. Zubereitung nach dem vorherigen Anspruch **dadurch gekennzeichnet, dass** das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polytetrahydrofuran (PTHF) zwischen $0,5 \times 10^3 \text{g/Mol}$ und $5 \times 10^3 \text{g/Mol}$ liegt, bevorzugt zwischen $0,6 \times 10^3 \text{g/Mol}$ und $2,2 \times 10^3 \text{g/Mol}$, weiter bevorzugt zwischen $0,8 \times 10^3 \text{g/Mol}$ und $1,5 \times 10^3 \text{g/Mol}$, und besonders bevorzugt $1,0 \times 10^3 \text{g/Mol}$ ist.
- 50 13. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtwassergehalt aller Einsatzstoffe weniger als 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,02 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe in der Zubereitung ist.
- 55 14. Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitung als Hilfs- und/oder Zusatzstoff (e) einen Polyester enthält
15. Komposit **dadurch gekennzeichnet, dass** das Komposit neben einer Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche noch ein Polyester enthält.

16. Verfahren zur Herstellung der Zubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einsatzstoffe bei Temperaturen zwischen 160 °C und 250 °C zu der Zubereitung verarbeitet werden, wobei die Summe der Phenol-Gehalte der verwendeten Einsatzstoffe geringer als 100 Gewichts ppm ist, wobei der Gehalt sich auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe bezieht, und der Gesamtwassergehalt aller Einsatzstoffe weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe in der Zubereitung ist.
17. Verfahren zur Herstellung der Zubereitung nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Summe der Phenol-Gehalte der verwendeten Einsatzstoffe geringer als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt geringer als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt geringer als 10 Gewichts-ppm, wobei der Gehalt sich auf das Gesamtgewicht aller Einsatzstoffe bezieht.
18. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Phenol in der Zubereitung unmittelbar nach der Herstellung geringer als 100 Gewichts-ppm ist, bevorzugt geringer als 50 Gewichts-ppm, weiter bevorzugt geringer als 20 Gewichts-ppm und besonders bevorzugt geringer als 10 Gewichts-ppm, wobei der Gehalt an Phenol sich auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezieht.
19. Extrusion-, Pulversinter- und/oder Spritzguss-Teil hergestellt aus einer Zubereitung gemäß eines der Ansprüche 1 bis 14.
20. Verwendung eines Teiles nach dem vorherigen Anspruch für Anwendungen bei denen das Teil in direktem Kontakt mit einem Polyester steht.

Claims

1. A preparation comprising:

A) thermoplastic polyurethane produced at least from the following starting materials: (a) isocyanate, (b) a substance which is reactive toward isocyanate and which preferably has a number-average molecular weight of between 500 g/mol to 100×10^3 g/mol, and which is preferably a polyol, and also preferably (c) chain extender and/or (d) catalyst,

B) as other starting materials

(e) additional and/or auxiliary substances,

which either are added to the thermoplastic polyurethane during the production process and thus are comprised in the thermoplastic polyurethane and/or

are comprised in the preparation additionally to the thermoplastic polyurethane,

where at least one of the starting materials comprises a phenoxy group or a derivative of the phenoxy group, preferably a phenoxy group, and the phenoxy group is present in a starting material with bonding by way of an ester bond which is part of an organic phosphate and/or of a phosphonate,

and melamine cyanurate is comprised as other auxiliary substance and/or additional substance (e), wherein

the base number of the preparation or the base number of the mixture of the thermoplastic polyurethane comprised in the preparation and of all of the starting materials present is smaller than 2, preferably smaller than 1 and particularly preferably smaller than 0.5,

where the phenol content of the preparation or the sum of the phenol contents of the thermoplastic polyurethane comprised in the preparation and of all of the other starting materials is smaller than 100 ppm by weight.

2. The preparation according to the preceding claim, wherein the total water content of all of the starting materials is less than 0.1% by weight, based on the total weight of all of the starting materials in the preparation.

3. The preparation according to the preceding claim, wherein the acid number of the preparation or the acid number of the mixture of the thermoplastic polyurethane comprised in the preparation and of all of the starting materials comprised in the preparation is smaller than 20, preferably smaller than 10, more preferably smaller than 5, and particularly preferably smaller than 2.5.

4. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the phenol content of the preparation or the sum of the phenol contents of the thermoplastic polyurethane comprised in the preparation and of all of the other starting

materials is smaller than 50 ppm by weight, more preferably smaller than 20 ppm by weight, and particularly preferably smaller than 10 ppm by weight.

5. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the isocyanate (a) is selected from hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI), a mixture of dicyclohexylmethane 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diisocyanate (H12MDI) and/or a mixture of diphenylmethane 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diisocyanate (MDI).
6. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the chain extender (c) used is ethylene 1,2-glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, or a mixture of the chain extenders.
7. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the phenoxy group or a derivative of the phenoxy group is a constituent of an auxiliary substance and/or additional substance (e) which is preferably a flame retardant.
8. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the phenoxy group or a derivative of the phenoxy group is a flame retardant selected from isopropylated triphenyl phosphate (ITP), mono-, bis-, and tris(isopropylphenyl) phosphates having different degrees of isopropylation, triphenyl phosphate (TPP), tricresyl phosphate (TCP), resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP), bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP), diphenyl cresyl phosphate (DPC), diphenyl 2-ethylhexyl phosphate (DPO), and/or xlenol-resorcinol (RDXP), particular preference being given to resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP).
9. The preparation according to the preceding claim, wherein the melamine cyanurate comprises an excess of melamine of less than 1% by weight, preferably less than 0.5% by weight, more preferably less than 0.25% by weight, and particularly preferably less than 0.1% by weight, and the excess of cyanuric acid is less than 1% by weight, preferably less than 0.5% by weight, more preferably less than 0.3% by weight, and particularly preferably less than 0.15% by weight.
10. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the substance which is reactive toward isocyanate is a polyether and/or a polycarbonate, preferably a polyether.
11. The preparation according to the preceding claim, wherein the polyether is polytetrahydrofuran (PTHF).
12. The preparation according to the preceding claim, wherein the number-average molecular weight of the polytetrahydrofuran (PTHF) is between 0.5×10^3 g/mol and 5×10^3 g/mol, preferably between 0.6×10^3 g/mol and 2.2×10^3 g/mol, more preferably between 0.8×10^3 g/mol and 1.5×10^3 g/mol, and particularly preferably 1.0×10^3 g/mol.
13. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the total water content of all of the starting materials is less than 0.05% by weight and particularly preferably less than 0.02% by weight, based on the total weight of all of the starting materials in the preparation.
14. The preparation according to any of the preceding claims, wherein the preparation comprises a polyester as auxiliary substance and/or additional substance (e).
15. A composite wherein in addition to a preparation according to any of the preceding claims, the composite also comprises a polyester.
16. A process for the production of the preparation according to any of the preceding claims, which comprises processing the starting materials at temperatures of between 160°C and 250°C to give the preparation, where the sum of the phenol contents of the starting materials used is less than 100 ppm by weight, where the content is based on the total weight of all of the starting materials, and the total water content of all of the starting materials is less than 0.1% by weight, based on the total weight of all of the starting materials in the preparation.
17. The process for the production of the preparation according to the preceding claim, wherein the sum of the phenol contents of the starting materials used is smaller than 50 ppm by weight, more preferably smaller than 20 ppm by weight, and particularly preferably smaller than 10 ppm by weight, where the content is based on the total weight of all of the starting materials.
18. The process according to the preceding claim, wherein the content of phenol in the preparation immediately after the production process is less than 100 ppm by weight, preferably less than 50 ppm by weight, more preferably less

than 20 ppm by weight, and particularly preferably less than 10 ppm by weight, where the content of phenol is based on the total weight of the preparation.

19. An extruded, powder-sintered, and/or injection-molded part produced from a preparation according to any of claims 1 to 14.

20. The use of a part according to the preceding claim for applications in which the part is in direct contact with a polyester.

Revendications

1. Préparation contenant :

A) un polyuréthane thermoplastique qui est préparé au moins à partir des substances de départ suivantes : (a) un isocyanate, (b) une substance réactive vis-à-vis d'isocyanate, présentant de préférence un poids moléculaire moyen en nombre entre 500 g/mole et 100×10^3 g/mole, qui est de préférence un polyol, ainsi que de préférence (c) un agent d'allongement de chaîne et/ou (d) un catalyseur,

B) comme autres substances de départ

(e) des additifs et/ou adjuvants,

qui soit sont ajoutés au polyuréthane thermoplastique lors de la production et donc contenus dans le polyuréthane thermoplastique

et/soit

sont contenus dans la préparation, en plus du polyuréthane thermoplastique,

au moins l'une des substances de départ contenant un groupe phénoxy ou un dérivé du groupe phénoxy, de préférence un groupe phénoxy, et le groupe phénoxy se trouvant sous forme liée par l'intermédiaire d'une liaison ester dans une substance de départ qui fait partie d'un phosphate organique et/ou d'un phosphonate, et du cyanurate de mélamine étant contenu en tant qu'adjuvant et/ou additif supplémentaire (e),

caractérisée en ce que

l'indice de base de la préparation ou l'indice de base du mélange du polyuréthane thermoplastique contenu dans la préparation et de toutes les substances de départ contenues est inférieur à 2, de préférence inférieur à 1 et de manière particulièrement préférée inférieur à 0,5, la teneur en phénol de la préparation ou la somme des teneurs en phénol du polyuréthane thermoplastique contenu dans la préparation et de toutes les autres substances de départ étant inférieure à 100 ppm en poids.

2. Préparation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la teneur totale en eau de toutes les substances de départ est inférieure à 0,1% en poids, par rapport au poids total de toutes les substances de départ dans la préparation.

3. Préparation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'indice d'acide de la préparation ou l'indice d'acide du mélange du polyuréthane thermoplastique contenu dans la préparation et de toutes les substances de départ contenues dans la préparation est inférieur à 20, de préférence inférieur à 10, préférablement inférieur à 5, et de manière particulièrement préférée inférieur à 2,5.

4. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur en phénol de la préparation ou la somme des teneurs en phénol du polyuréthane thermoplastique contenu dans la préparation et de toutes les autres substances de départ est inférieure à 50 ppm en poids, plus préférablement inférieure à 20 ppm en poids et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm en poids.

5. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'isocyanate (a) est choisi parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène (HDI), un mélange de diisocyanate de 4,4'-dicyclohexylméthane, de diisocyanate de 2,4'-dicyclohexylméthane et de diisocyanate de 2,2'-dicyclohexylméthane (H12MDI) et/ou un mélange de diisocyanate de 4,4'-diphénylméthane, de diisocyanate de 2,4'-diphénylméthane et de diisocyanate de 2,2'-diphénylméthane (MDI).

6. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'on** utilise, comme agent d'allongement de chaînes (c), du 1,2-éthylèneglycol, du 1,3-propanediol, du 1,4-butanediol, du 1,6-hexanediol ou un mélange des agents d'allongement de chaîne.

7. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le groupe phénoxy ou un dérivé du groupe phénoxy fait partie d'un adjuvant et/ou additif (e), qui est de préférence un agent ignifuge.
- 5 8. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le groupe phénoxy ou un dérivé du groupe phénoxy est un agent ignifuge choisi parmi le phosphate de triphényle isopropylé (ITP), les phosphates de mono(isopropylphényle), de bis(isopropylphényle) et de tris(isopropylphényle) de différents degrés d'isopropylation, le phosphate de triphényle(TPP), le phosphate de tricrésyle (TKP), le bis(diphénylphosphate) de résorcinol(RDP), le bis(diphénylphosphate) de bisphénol A (BDP), le crésylphosphate de diphényle (DPK), le 2-éthylhexylphosphate de diphényle(DPO) et/ou le xylénolrésorcinol (RDXP) ; le bis-(diphénylphosphate) de résorcinol (RDP) étant particulièrement préféré.
- 10 9. Préparation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le cyanurate de mélamine contient un excès de mélamine inférieur à 1% en poids, de préférence inférieur à 0,5% en poids, plus préférablement inférieur à 0,25% en poids et de manière particulièrement préférée inférieur à 0,1% en poids et l'excès d'acide cyanhydrique est inférieur à 1% en poids, de préférence inférieur à 0,5% en poids, plus préférablement inférieur à 0,3% en poids et de manière particulièrement préférée inférieur à 0,15% en poids.
- 15 10. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la substance réactive vis-à-vis d'isocyanate est un polyéther et/ou un polycarbonate, de préférence un polyéther.
- 20 11. Préparation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le polyéther est le polytétrahydrofuranne (PTHF).
- 25 12. Préparation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le poids moléculaire moyen en nombre du polytétrahydrofuranne (PTHF) se situe entre $0,5 \times 10^3$ g/mole et 5×10^3 g/mole, de préférence entre $0,6 \times 10^3$ g/mole et $2,2 \times 10^3$ g/mole, plus préférablement entre $0,8 \times 10^3$ g/mole et $1,5 \times 10^3$ g/mole et de manière particulièrement préférée est de $1,0 \times 10^3$ g/mole.
- 30 13. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur totale en eau de toutes les substances de départ est inférieure à 0,05% en poids et de manière particulièrement préférée inférieure à 0,02% en poids, par rapport au poids total de toutes les substances de départ dans la préparation.
- 35 14. Préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la préparation contient, comme adjuvant et/ou additif (e), un polyester.
- 40 15. Composite **caractérisé en ce que** le composite contient, en plus d'une préparation selon l'une des revendications précédentes, encore un polyester.
- 45 16. Procédé de production d'une préparation selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les substances de départ sont transformées à des températures entre 160°C et 250°C en la préparation, la somme des teneurs en phénol des substances départ utilisées étant inférieure à 100 ppm en poids, la teneur se rapportant au poids total de toutes les substances départ, et la teneur totale en eau de toutes les substances départ étant inférieure à 0,1% en poids, par rapport au poids total de toutes les substances départ dans la préparation.
- 50 17. Procédé de production de la préparation selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la somme des teneurs en phénol des substances de départ utilisées est inférieure à 50 ppm en poids, plus préférablement inférieure à 20 ppm en poids et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm en poids, la teneur se rapportant au poids total de toutes les substances de départ.
- 55 18. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la teneur en phénol dans la préparation immédiatement après la production est inférieure à 100 ppm en poids, de préférence inférieure à 50 ppm en poids, plus préférablement inférieure à 20 ppm en poids et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm en poids, la teneur en phénol se rapportant au poids total de la préparation.
19. Pièce obtenue par extrusion, frittage de poudre et/ou moulage par injection, produite à partir d'une préparation selon l'une des revendications 1 à 14.
20. Utilisation d'une pièce selon la revendication précédente pour des applications dans lesquelles la pièce est en

contact direct avec un polyester.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0617079 B1 [0002]
- WO 03099896 A [0002]
- WO 2009103765 A1 [0002]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. 29. Oktober 1996 [0013]
- Plastics Additive Handbook. Hanser Publishers, 2001, 98-S136 [0034]
- H. ZWEIFEL. Plastics Additive Handbook. Hanser Publishers, 2001, 123-136 [0038]
- Plastics Additive Handbook. Hanser Publishers, 2001 [0043]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 37640-57-6 [0075]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 125997-21-9 [0076]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 108-78-1 [0077]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 108-80-5 [0078]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 1305-62-0 [0079]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 6192-52-5 [0080]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 77-92-9 [0081]
- JAN W. GOOCH. Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer, 06. November 2010, vol. 1 [0110] [0112]